

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001048921
PUBLICATION DATE : 20-02-01

APPLICATION DATE : 04-08-99
APPLICATION NUMBER : 11221203

APPLICANT : DAICEL CHEM IND LTD;

INVENTOR : MIKI AKIKO;

INT.CL. : C08F 8/12 // C08L 63/08

TITLE : POWDERY HYDRATION REACTION PRODUCT OF EPOXIDIZED DIENIC BLOCK COPOLYMER AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the powdery hydration reaction product of an epoxidized dienic block copolymer, which can be produced by an industrially excellent method and has a high adhesion strength to substrates.

SOLUTION: This powdery hydration reaction product of an epoxidized dienic block copolymer is obtained by treating the epoxidized dienic block copolymer in the presence or absence of a catalyst in a three component-based mixture solvent comprising a good solvent, a poor solvent except water, and water at a high temperature to hydrate 5 to 80 mol.% of epoxy groups in the copolymer.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-48921
(P2001-48921A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 F 8/12		C 0 8 F 8/12	4 J 0 0 2
// C 0 8 L 63/08		C 0 8 L 63/08	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-221203

(22) 出願日 平成11年8月4日 (1999.8.4)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 三木 晶子

兵庫県姫路市網干区新在家2088-22

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ化ジエン系ブロック共重合体の粉末状水和反応物およびその製法

(57) 【要約】

【課題】 工業的に優れた方法で製造が可能な、基材との接着強度が高いエポキシ化ジエン系ブロック共重合体の粉末状水和反応物を提供すること。

【解決手段】 エポキシ化ジエン系ブロック共重合体を、その良溶媒、水以外の貧溶媒及び水の三成分系混合溶媒中で、触媒の存在下または不存在下に高温で処理し、該共重合体中のエポキシ基の5～80モル%を水和反応させたエポキシ化ジエン系ブロック共重合体の粉末状水和反応物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ化ジエン系ブロック共重合体を、その良溶媒、水以外の貧溶媒及び水の三成分系混合溶媒中で、触媒の存在下または不存在下に高温で処理し、該共重合体中のエポキシ基の5～80モル%を水和反応させたエポキシ化ジエン系ブロック共重合体の粉末状水和反応物。

【請求項2】 エポキシ化ジエン系ブロック共重合体が、同一分子内にビニル芳香族を主体とする重合体ブロックと、部分的にエポキシを含む共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックまたは部分的にエポキシを含む水素化共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックからなることを特徴とする請求項1に記載のエポキシ化ジエン系ブロック共重合体の粉末状水和反応物。

【請求項3】 エポキシ化ジエン系ブロック共重合体のエポキシ当量が、320～8000であることを特徴とする請求項1～2に記載のエポキシ化ジエン系ブロック共重合体の粉末状水和反応物。

【請求項4】 エポキシ化ジエン系ブロック共重合体を、その良溶媒、水以外の貧溶媒及び水の三成分系混合溶媒中で、触媒の存在下または不存在下に高温で、該共重合体中のエポキシ基の5～80モル%を水和反応させることを特徴とするエポキシ化ジエン系ブロック共重合体の粉末状水和反応物の製造方法。

【請求項5】 良溶媒が炭素数6ないし9の芳香族炭化水素から選ばれる1種または2種以上の組み合わせであり、水以外の貧溶媒が炭素数1ないし4の低級脂肪族アルコールから選ばれる1種または2種以上の組み合わせであることを特徴とする請求項4に記載のエポキシ化ジエン系ブロック共重合体の粉末状水和反応物の製造方法。

【請求項6】 良溶媒と貧溶媒との重量比が1/10～10/1であり、貧溶媒と水との重量比が1/50～50/1であることを特徴とする請求項4～5に記載のエポキシ化ジエン系ブロック共重合体の粉末状水和反応物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はエポキシ化ジエン系ブロック共重合体の粉末状水和反応物およびその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ジエン系ブロック共重合体は、低温衝撃などの機械物性、成形加工性に優れ、特に樹脂改質剤として優れた特性を有するが、各種基材との接着性に劣るため、用途によっては配合できる量が制限され十分な改質剤としての効果を発現できない場合がある。

【0003】 一方、特開昭53-88075号公報にも記載されているごとく、エポキシ基を有する樹脂は、そのエポキシ基を部分的に開環してヒドロキシル基に変換させることにより各種の基材、特に金属との接着性が格

段に改良されることが知られている。

【0004】 エポキシ基を含む高分子量体で、エポキシ基を水和反応させる一般的な方法には、該高分子量体を良溶媒に溶解した均一系による方法と、該高分子量体を貧溶媒に懸濁させた不均一系による方法がある。しかしこれらの方法は、使用する溶媒の量が多い、工程が複雑である、溶媒の組み合わせによってはエポキシ基の水和反応率が低い、または水和反応が不均一に進むなどの理由で好ましい方法とは言えない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 かかる事情に鑑み、工業的に優れた方法で製造が可能な、基材との接着強度が高いエポキシ化ジエン系ブロック共重合体の粉末状水和反応物を提供すること本発明の課題とした。

【0006】

【発明を解決するための手段】 本発明者はジエン系ブロック共重合体と各種基材との接着性を改良するため、エポキシ化したジエン系ブロック共重合体の粉末状水和反応物およびその製法を検討した結果、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体を水和反応と同時に粉末化し、しかも該共重合体中の水和反応率を広い範囲にわたり制御できる方法を見出し、本発明に到達した。すなわち本発明は、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体を、その良溶媒、水以外の貧溶媒（以下貧溶媒と記す）および水の三成分系混合溶媒中で触媒の存在下または不存在下に高温で、該共重合体中のエポキシ基の5～80モル%を水和反応させることを特徴とするエポキシ化ジエン系ブロック共重合体の粉末状水和反応物およびその製法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の特徴は、第1に該共重合体の良溶媒、貧溶媒および水の三成分の溶媒系で、該共重合体を高温に加熱し攪拌することにより、粒状の該共重合体を原料として用いても水和反応物は粉末状となり、水和反応物を過剰の溶媒系により分離及び乾燥、さらに安定剤などの添加する操作が容易で、ただちに粉末塗装などの用途に使用できることで、第2の特徴は、該溶媒系で水和反応することにより該共重合体のエポキシ基の水和反応率を広い範囲にわたり制御できることである。本発明の製法により得られるエポキシ化ジエン系ブロック共重合体の粉末状水和反応物は、単なるジエン系ブロック共重合体よりも、基材との接着性が向上している。

【0008】 本発明でいうジエン系ブロック共重合体とは、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体をいい、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の重量比（ブロック共重合体の重量比）は5/95～70/30であり、特に10/90～60/40の重量比が好ましい。また、本発明に供する

ブロック共重合体の数平均分子量は5,000~1,000,000、好ましくは10,000~800,000の範囲であり、分子量分布〔重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)〕は10以下である。またブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組み合わせのいずれであってもよい。

【0009】例えば、 $X-Y-X$ 、 $Y-X-Y-X$ 、 $(X-Y)_4Si$ 、 $X-Y-X-Y-X$ 等の構造を有するビニル芳香族化合物(X)ブロック-共役ジエン化合物(Y)ブロック共重合体である。さらにジエン系ブロック共重合体の共役ジエン化合物の不飽和結合は、部分的に水素添加したものでもよい。

【0010】ジエン系ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-第3級ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、p-メチルスチレン、1,1-ジフェニルスチレン等のうちから1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また、共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ビペリレン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、フェニル-1,3-ブタジエン等のうちから1種、または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレン及びこれらの組み合わせが好ましい。

【0011】本発明に供するブロック共重合体の製造方法としては上記した構造を有するものであればどのような製造方法もとることできる。例えば、特公昭40-23798号、特公昭47-3252号、特公昭48-2423号、特願昭49-105970号、特願昭50-27094号、特公昭46-32415号、特開昭59-166518号、特公昭49-36957号、特公昭43-17979号、特公昭56-28925号などの各公報に記載された方法により、リチウム触媒等を用いて不活性溶媒中でビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体を合成することができる。さらに特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、あるいは特開昭59-133203号公報に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加して、本発明に供する部分的に水素添加したブロック共重合体を合成することができる。

【0012】上記したジエン系ブロック共重合体をエポキシ化することにより本発明で使用するエポキシ化ジエン系ブロック共重合体を得られる。

【0013】本発明におけるエポキシ化ジエン系ブロック共重合体は上記のブロック共重合体を不活性溶媒中でハイドロパーオキサイド類、過酸類等のエポキシ化剤と反応させることにより得ることができる。過酸類としては過ギ酸、過酢酸、過安息香酸を例示することができる。ハイドロパーオキサイド類の場合、タングステン酸

と苛性ソーダの混合物を過酸化水素と、あるいは有機酸を過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルをターシャリブチルハイドロパーオキサイドと併用して触媒効果を得ることができる。

【0014】エポキシ化剤の量には厳密な制限はなく、それぞれの場合における最適量は、使用する個々のエポキシ化剤、所望されるエポキシ化度、使用する個々のブロック共重合体等の可変要因によって決まる。得られたエポキシ化ジエン系共重合体の単離は適当な方法、例えば貧溶媒で沈澱させる方法、重合体を熱水中に攪拌の下で投入し溶媒を蒸留除去する方法、直接脱溶媒法などで行うことができる。

【0015】得られたエポキシ化(水添)ジエン系ブロック共重合体のエポキシ当量は、好ましくは320~8000の範囲である。

【0016】続いて、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体を、その中で水和反応させる良溶媒、水以外の貧溶媒及び水の三成分系混合溶媒について説明する。

【0017】本発明において、良溶媒と貧溶媒の重量比は水和反応すべき共重合体のメルトインデックスと共重合体の含有量により最適な条件を選ぶべきであるが、一般的に1/10~10/1の範囲が好ましく、更に好ましくは1/5~5/1の範囲である。この重量比を10/1以上にすると水和反応物は乳状化ないし水飴状で得られ、及び分離が困難となり、また該共重合体中のエポキシ基の水和反応率が低下する。一方この重量比を1/10以下にすると水和反応は団塊状となり粉末化せず、該共重合体中のエポキシ基の水和反応率も低くなる。

【0018】本発明において貧溶媒と水の重量比は、一般的に1/50~50/1、望ましくは1/10~10/1の範囲にする必要がある。この重量比を50/1以上にすると該共重合体中のエポキシ基が十分に水和反応せず、一方1/50以下にすると水和反応はしばしば団塊状で得られ、また使用する混合溶媒の量が多くなり工業的に有利といえない。

【0019】本発明における良溶媒、貧溶媒および水の三成分系の混合溶媒の使用料は、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体1重量部に対して1~50重量部、望ましくは2~20重量部の範囲である。この使用量を1重量部以下にすると反応系が高粘度で攪拌が困難となり、一方50重量部以上にすると水和反応の回収量が混合溶媒の使用料に比して少なくなり工業的に有利でない。

【0020】本発明に使用される良溶媒としては、キシレン、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、テトラリン、デカリンなどのナフタリン水素化物、四塩化炭素、パークロルエチレン、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ジオクチルフタレート、ジメチルフタレートなどのフタル酸エステルまたはこれらの混合物などがあげられるが、特に好ましいものはキシレン、トル

エン、ベンゼンなどの炭素数6ないし9の芳香族炭化水素から選ばれる1種または2種以上の組み合わせである。

【0021】本発明に使用される貧溶媒としては、上記の良溶媒および水に可溶なもの、すなわち、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの低級脂肪族アルコールの他セロソルブ、アセトン、シクロヘキサノンまたはこれらの混合物があげられるが、特に好ましいのはメタノール、エタノールまたはイソプロパノールなどの炭素数1ないし4の低級脂肪族アルコールから選ばれる1種または2種以上の組み合わせである。

【0022】本発明において水和反応触媒を使用するときは、苛性ソーダ、苛性カリ、アンモニア、トリエチルアミン等のアルカリや硫酸、磷酸、塩酸、酢酸等の酸を触媒として使用するのが好ましい。

【0023】貧溶媒と水の二成分系混合溶媒のpHは1~3の範囲に調節するのがよい。この範囲を外れると反応槽の腐蝕や水和反応の洗浄などの点で工業的に不利となる。

【0024】本発明における水和反応温度は、該共重合体の熔融粘度が3000poise程度になる温度が好ましく、具体的には100~150℃が水和反応温度として好ましい。また、反応時間は1時間以上、通常3~10時間が好ましい。

【0025】本発明において使用する良溶媒、貧溶媒および水の混合溶媒は、水和反応物と逡過および乾燥により分離し、必要に応じて蒸留回収した後再び割合を調整して水和反応に使用できる。

【0026】本発明により得られるエポキシ化ジエン系ブロック共重合体の水和反応物は、分子内にエポキシ基およびヒドロキシル基を含有する為、加熱により自己硬化しうる。またアルミニウム、鉄などの金属、ポリオレフィン、ナイロンなどの合成樹脂、紙、ガラス、木材、布などの各種の基材に対し優れた接着性を示す。したがって塗料、積層材、ホットメルト型の接着剤などの用途が考えられるが、ことに鋼管などの各種金属製品に対するプライマー不要の粉体塗料として有望である。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例によってより具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0028】なお、剥離強度はJISK6848-1976およびJISK6854-1973に準拠して、接着性樹脂をサンドイッチ状に厚さ0.3mmのアルミニウム板にはさみ、120℃、10kg/cm²G、10秒の条件で接着性樹脂の厚さが50μmになるように熱プレスして得られたテストピースを180°剥離して評価した。

【0029】(エポキシ化ジエン系ブロック共重合体の調整)

調整例1

攪拌機、還流冷却管、および温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンのブロック共重合体[スチレン/ブタジエン重量比=40/60]300g、酢酸エチル1500gを仕込み溶解した。ついで過酢酸の30wt%酢酸エチル溶液165gを連続滴下させ、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応をおこなった。反応液を常温にもどして反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、逡別後水洗し、乾燥させてエポキシ変性重合体を得た。得られたエポキシ化ジエン系ブロック共重合体を共重合体Aとする(共重合体のエポキシ当量490)。

【0030】調整例2

攪拌機、還流冷却管、および温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンのブロック共重合体[スチレン/ブタジエン重量比=20/80]300g、シクロヘキサノール3000gを仕込み溶解し、温度60℃、水添触媒としてジープートルビス(1-シクロペンタジエニル)チタニウム/シクロヘキサノール溶液(濃度1ミリモル/リットル)40ミリリットルと、n-ブチルリチウム溶液(濃度5ミリモル/リットル)8ミリリットルとを0℃、2.0kg/cm²の水素圧下で混合したものを添加、水素分圧2.5kg/cm²にて60分間反応させた。得られた部分水添重合体溶液は、減圧乾燥により溶剤を除去した(ブタジエン部全体の水添率80%)。この部分水添重合体300g、シクロヘキサノール1500gを仕込み溶解した。ついで過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液200gを連続滴下させ、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応をおこなった。反応液を常温にもどして反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、逡別後水洗し、乾燥させてエポキシ変性重合体を得た。得られたエポキシ化ジエン系ブロック共重合体を共重合体Bとする(共重合体のエポキシ当量460)。

【0031】調整例3

攪拌機、還流冷却管、および温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンのブロック共重合体[スチレン/イソプレン重量比=30/70]300g、シクロヘキサノール2500gを仕込み溶解し、水添触媒としてニッケル触媒を加え、水素分圧15kg/cm²、温度150℃、にて3時間反応させた。得られた部分水添重合体溶液は、減圧乾燥により溶剤を除去した(イソプレン部全体の水添率85%)。この部分水添重合体300g、シクロヘキサノール1500gを仕込み溶解した。ついで過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液150gを連続滴下させ、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応をおこなった。反応液を常温にもどして反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、逡別後水洗し、乾燥させてエポキシ変性重合体を得た。得られたエポキシ化ジエン系ブ

ック共重合体を共重合体Cとする（共重合体のエポキシ当量750）。

【0032】（実施例1～3）30Lのオートクレーブに、調整例で得られたエポキシ化ジエン系ブロック共重合体4kg、キシレン4kg、メタノール12kg、水4kgを入れ、窒素ガス置換し、攪拌下130℃で5時間水和反応を行った。反応液を常温まで冷却した後、遠心分離器で粉末状水和反応物を分離した。この粉末状水和反応物をオートクレーブに入れてメタノールで洗浄した。その後、再び遠心分離を行い、更に真空乾燥器を使

い粉末状水和反応物を50℃、60mmHgで8時間乾燥した。こうして得られたサンプルのエポキシ基の水和反応率および剥離強度を表1に示す。

【0033】（比較例1～3）調整例で得られたエポキシ化ジエン系ブロック共重合体を細かく砕いたものを使い剥離強度を測定した。エポキシ化ジエン系ブロック共重合体のエポキシ基の水和反応率、及び、剥離強度を表1に示す。

【0034】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
使用したエポキシ化ジエン系ブロック共重合体	共重合体A	共重合体B	共重合体C	共重合体A	共重合体B	共重合体C
水和反応率（％）	40	30	25	0	0	0
剥離強度(N/25mm)	24	20	30	6	3	12

【0035】

【発明の効果】本発明のエポキシ化ジエン系ブロック共

重合体の粉末状水和反応物は、基材との接着強度が高く、更にその製法が工業的に優れる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BP011 CD181 DD019 DE028
DE059 DF009 DG049 DH029
EA026 EA056 EB026 EB126
EC037 ED027 EE037 EF039
EH146 EN029 FD206 FD207
GF00 GH01 GJ01
4J100 AB02P AB03P AB04P AB13P
AB16P AS01Q AS02Q AS03Q
AS04Q AS06Q BC43Q CA04
CA31 HA08 HA29 HB25 HB39
HB43 HB52 HB58 HC27 HC43
HD01 JA01 JA03